

Rec'd PCT/PTO 07 OCT 2004

PCT/JP 03/04514

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

09.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-108178

[ST.10/C]:

[JP2002-108178]

REC'D 06 JUN 2003

WIPO PCT

出 願 人

Applicant(s):

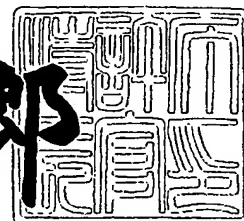
株式会社フジクラ
藤倉化成株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3036700

【書類名】 特許願

【整理番号】 20010503

【提出日】 平成14年 4月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 5/24

【発明の名称】 導電性組成物

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内

【氏名】 高橋 克彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内

【氏名】 大森 喜和子

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内

【氏名】 遠藤 正徳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内

【氏名】 安原 光

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内

【氏名】 今井 隆之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内

【氏名】 小野 朗伸

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田5丁目13番1号 藤倉化成
株式会社 開発研究所内

【氏名】 本多 俊之

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田5丁目13番1号 藤倉化成
株式会社 開発研究所内

【氏名】 岡本 航司

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田5丁目13番1号 藤倉化成
株式会社 開発研究所内

【氏名】 伊藤 雅史

【特許出願人】

【識別番号】 000005186

【氏名又は名称】 株式会社フジクラ

【特許出願人】

【識別番号】 000224123

【氏名又は名称】 藤倉化成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704943

【包括委任状番号】 9704995

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒子状銀化合物とバインダを含む導電性組成物。

【請求項 2】 粒子状銀化合物と還元剤とバインダを含む導電性組成物。

【請求項 3】 粒子状銀化合物が、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀、アセチルアセトン銀錯体の 1 種または 2 種以上である請求項 1 または 2 記載の導電性組成物。

【請求項 4】 粒子状銀化合物の平均粒径が、 $0.1 \sim 10 \mu m$ である請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の導電性組成物。

【請求項 5】 バインダが多価フェノール化合物、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂およびエポキシ樹脂の 1 種または 2 種以上である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の導電性組成物。

【請求項 6】 バインダが還元作用を有するものである請求項 5 記載の導電性組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の導電性組成物を塗布し、加熱する導電性被膜の形成方法。

【請求項 8】 請求項 7 記載の形成方法で得られ、銀粒子が互いに融着している導電性被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、導電性ペースト、導電性塗料、導電性接着剤などとして用いられる導電性組成物に関し、得られる導電性被膜の導電性を十分に高めたものである。

【0002】

【従来の技術】

従来の導電ペーストとしては、フレーク状の銀粒子に熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などのバインダ、溶剤、硬化剤、触媒などを添加し混合して得られる銀ペーストが代表的なものである。

【0003】

この銀ペーストは、各種電子機器、電子部品、電子回路などに対して導電性接着剤、導電性塗料などとして広く使用されている。また、この銀ペーストをポリエチレンテレフタレートフィルムなどのプラスチックフィルム上にスクリーン印刷などにより印刷して電気回路を形成したフレキシブル回路板もキーボード、各種スイッチなどのプリント回路板として用いられている。

【0004】

この銀ペーストの使用方法は、対象物に各種手段により塗布し、常温で乾燥するかあるいは120℃程度に加熱して、導電性被膜とすることで行われている。

そして、このようにして得られた導電性被膜の体積抵抗率は、製膜条件にもよるが、 $10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲であり、金属銀の体積抵抗率 $1.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ に比べて、10～100倍の値となっており、金属銀の導電性にはとうてい及ばない値となっている。

【0005】

この導電性が低い理由は、銀ペーストから得られた導電性被膜内では、銀粒子の一部のみが物理的に接触しており、接触点が少ないこと、また接触点での接触抵抗があること、一部銀粒子の間にバインダが残存しており、このバインダが銀粒子の直接的な接触を阻害していることなどによるものである。

【0006】

このような導電性の低さを改善するものとして、銀ペーストを対象物に塗布し、800℃程度に加熱し、バインダを焼却して除去するとともに銀粒子を溶融して、銀粒子が融着して一様に連続した金属銀の被膜とするものがある。このようにして得られた導電性被膜の体積抵抗率は、 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度になり、金属銀のそれに近い導電性を持つものとなる。

【0007】

しかし、このものでは、対象物が高温加熱に耐えるガラス、セラミックス、ホウロウなどの耐熱性材料に限られる欠点がある。

【0008】

また、上述のフレキシブル回路板にあっては、そこに形成される電気回路の線

幅を可能な限り細くすることが要求されているが、従来の銀ペーストでは、銀粒子が粒径 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ のフレーク状であるため、原理的にフレーク状銀粒子の粒径以下の線幅を印刷することは不可能である。

【0009】

しかも、電気回路の線幅を細くするにもかかわらず、十分な導電性を持たせることが同時に要求されており、この要求に応えるには電気回路の厚みをかなり厚くする必要がある。しかし、電気回路の厚みを厚くすると製膜が困難になり、回路自体の可撓性も大きく低下する不都合が生じる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

よって、本発明における課題は、高温の製膜条件に依らずとも、金属銀に匹敵する低体積抵抗率、高導電性の導電性被膜が得られ、かつフレキシブル回路板などの電気回路を形成した場合にその電気回路の線幅を十分細くでき、その厚みを厚くする必要のない導電性組成物を得ることにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

かかる課題を解決するため、

請求項1にかかる発明は、粒子状銀化合物とバインダを含む導電性組成物である。

請求項2にかかる発明は、粒子状銀化合物と還元剤とバインダを含む導電性組成物である。

請求項3にかかる発明は、粒子状銀化合物が、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀、アセチルアセトン銀錯体の1種または2種以上である請求項1または2記載の導電性組成物である。

【0012】

請求項4にかかる発明は、粒子状銀化合物の平均粒径が、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である請求項1ないし3のいずれかに記載の導電性組成物である。

請求項5にかかる発明は、バインダが多価フェノール化合物、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂およびエポキシ樹脂の1種または2種以上で

ある請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の導電性組成物である。

【 0 0 1 3 】

請求項 6 にかかる発明は、バインダが還元作用を有するものである請求項 5 記載の導電性組成物である。

請求項 7 にかかる発明、請求項 1 ないし 6 にいずれかに記載の導電性組成物を塗布し、加熱する導電性被膜の形成方法である。

請求項 8 にかかる発明、請求項 7 記載の形成方法で得られ、銀粒子が互いに融着している導電性被膜である。

【 0 0 1 4 】

【作用】

粒子状銀化合物は、単なる加熱あるいは還元剤の共存下での加熱により、容易に金属銀粒子に還元され、この還元反応時の反応熱で析出した金属銀粒子が溶融し、互いに融着して高導電性の金属銀の被膜を形成する。このため、得られる導電性被膜は金属銀に匹敵する導電性を発揮する。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

以下、実施の形態に基づいて、本発明を詳しく説明する。

本発明の導電性組成物に用いられる粒子状銀化合物とは、単なる加熱あるいは還元剤の存在下での加熱によって還元されて金属銀となる性質を有する固体粒子状の化合物である。

【 0 0 1 6 】

この粒子状銀化合物の具体的なものとしては、酸化第 1 銀、酸化第 2 銀、炭酸銀、酢酸銀、アセチルアセトン銀錯体などが挙げられる。これらは 2 種以上を混合して使用することもできる。この粒子状銀化合物は、工業生産されたものを用いることができるほか、水溶液からの反応によって得られたものを用いてもよい。

【 0 0 1 7 】

この粒子状銀化合物の平均粒径は、0.1～10 μm の範囲とされ、還元反応条件；加熱温度、還元剤の有無、還元剤の還元力などに応じて適宜選択すること

ができる。特に、平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒子状銀化合物を用いると還元反応の速度が速くなり好ましい。また、平均粒径が 0.1μ 以下のものは銀化合物と他の化合物との反応によって生成したもの、例えば硝酸銀と水酸化ナトリウムなどのアルカリを反応させて酸化銀を得る方法によって製造することができる。この場合、溶液中に分散安定剤を添加して、析出した粒子状銀化合物の凝集を防止することが望ましい。

【0018】

本発明で使用される還元剤は、上述の粒子状銀化合物を還元するもので、還元反応後の副生成物が気体や揮発性の高い液体となり、生成された導電性被膜内に残らないものが好ましい。このような還元剤の具体的なものとしては、エチレングリコール、ホルマリン、ヒドラジン、アスコルビン酸、各種アルコールなどが挙げられる。

【0019】

この還元剤の使用量は、粒子状銀化合物1モルに対して0～20モル程度とすることが望ましい。反応効率や加熱による揮発を考慮に入れると、等モルよりも多めに添加することが好ましいが最大20モルを越えて添加してもその分は無駄になる。

【0020】

本発明で使用されるバインダは、得られる導電性被膜を保護し、柔軟性を付与するもので、従来の導電性ペーストに配合されるバインダとはその機能が異なるものである。このバインダとしては、多価フェノール化合物、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂の1種または2種以上の混合物が用いられる。

【0021】

また、バインダとしては、これらの樹脂、化合物のなかでもそれ自体が還元作用を有するもの、換言すれば酸化重合性を有し、加熱時に粒子状銀化合物を還元するとともにそれ自体が重合するものが好ましく、このようなバインダを選択することにより、還元剤の添加量を減量することができ、あるいは還元剤を不要とすることもできる。このような還元作用を有するバインダには、多価フェノール

化合物、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

バインダとして熱硬化性樹脂を用いる場合には、未硬化樹脂とこれを硬化させるための硬化剤、触媒等を用いる。

バインダの使用量は、粒子状銀化合物 1 0 0 重量部に対して、1 ～ 2 0 重量部、好ましくは 1 ～ 5 重量部の範囲とされる。1 重量部未満では配合効果が得られず、2 0 重量部を超えると得られる導電性被膜の抵抗が高くなる。

【 0 0 2 3 】

また、粒子状銀化合物とバインダあるいは粒子状銀化合物と還元剤とバインダとを分散あるいは溶解し、液状の導電性組成物を得るために分散媒が使用される。この分散媒には、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、イソホロン、テルピネオール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ブチルセロソルブアセテートなどが使用される。

【 0 0 2 4 】

また、上記還元剤が液状で粒子状銀化合物およびバインダを分散、溶解するものであれば、還元剤が分散媒を兼ねることができ、このようなものにはエチレングリコール等がある。

この分散媒の種類を選択とその使用量は、粒子状銀化合物、バインダや製膜条件、例えばスクリーン印刷では刷版のメッシュ粗さや印刷パターンの精細度等によって異なり、最適な製膜ができるように適宜調整される。

【 0 0 2 5 】

また、分散剤を添加して平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子状銀化合物を良好に分散させて、粒子状銀化合物の二次凝集を防止することが好ましい。この分散剤には、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどが用いられ、その使用量は粒子状銀化合物 1 0 0 重量部に対して 0 ～ 3 0 0 重量部とされる。

【 0 0 2 6 】

本発明の導電性組成物の第 1 の例は、上述の粒子状銀化合物とバインダとを分散媒に分散したものである。また、必要に応じて分散剤が添加されていてもよい。

。この例で用いられる粒子状銀化合物は、その平均粒径が 1μ 以下の粒径の小さいものが還元反応速度が速くなって好ましい。

【0027】

また、この例の導電性組成物の粘度は、製膜条件によって異なるが、例えばスクリーン印刷の場合、30～300ポイズ程度とすることが好ましい。また、この例の導電性組成物の使用方法是、対象物にこれを適宜の手段で塗布したのち、これを単に加熱するだけでよい。加熱温度は $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間は10秒～120分程度とされる。

【0028】

本発明の導電性組成物の第2の例は、粒子状銀化合物と還元剤とバインダを分散媒に分散、溶解したものである。この例でも必要に応じて分散剤を添加してもよい。この例で用いられる粒子状銀化合物の平均粒径は、小さいものに限られることはなく、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲であれば特に支障はなく、還元剤の存在により、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子でも、還元反応がスムーズに進行する。

また、この例の導電性組成物の粘度は、製膜条件によって異なるが、例えばスクリーン印刷の場合、30～300ポイズ程度とすることが好ましい

【0029】

この例の導電性組成物の使用方法是、やはり対象物にこれを適宜の手段で塗布したのち、これを単に加熱するだけでよい。加熱温度は還元剤の存在により、先のものよりも低くてよく $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間は10秒～120分程度とされる。

なお、いずれの場合においても、対象物の表面を清浄にしておくことは当然である。

【0030】

このようにして得られた本発明の導電性被膜では、粒子状銀化合物が還元される際の反応熱で、析出した金属銀粒子が溶融し、互いに融着して、連続した金属銀の薄い被膜となる。

また、バインダは銀粒子の編み目構造の隙間や被膜の表面を覆うように存在するため、バインダの添加によって得られる導電性被膜の体積抵抗率が高くなるこ

とがない。また、バインダが存在することで、導電性被膜の表面が保護され、機械的強度が高められ、被膜自体の柔軟性が良好となる。

【0031】

このため、本発明の導電性被膜の体積抵抗率は、 $3 \sim 8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ に至る値を示し、ほぼ金属銀の体積抵抗率と同等になる。

また、粒子状銀化合物の平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるので、この導電性組成物を基材の印刷して形成した電気回路の線幅を $10 \mu\text{m}$ 以下とすることができ、しかも回路自体の導電性が極めて高いので、回路の厚みを厚くする必要もない。このため、回路の形成が容易であり、回路自体の可撓性も高いものとなる。

【0032】

さらに、導電性被膜形成のための加熱温度は、 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ あるいは $140 \sim 160^\circ\text{C}$ で十分であるので、耐熱性の低いプラスチックフィルムなどの対象物にも適用でき、高導電性被膜を形成することができるとともに対象物の熱劣化を招くこともない。

【0033】

さらに、得られる導電性被膜の体積抵抗率が極めて低いので、被膜の厚みを極めて薄くしても問題のない導電性を得ることができ、被膜厚みを $0.1 \mu\text{m}$ 程度にまで薄くすることができる。また、得られる導電性被膜の表面は、金属銀の光沢にとむ鏡面を呈するので、反射率の高い鏡として、家庭用、工業用等の用途に使用でき、例えばレーザー装置の共振器の反射鏡などに使用することができる。

【0034】

以下、具体例を示す。

イオン交換水 50 ml に硝酸銀 0.17 g を溶解し、これにヒドロキシプロピルセルロース（分散剤） $0.05 \sim 0.5 \text{ g}$ を溶解した水溶液を用意し、この水溶液に、攪拌下 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を $0.9 \sim 5 \text{ ml}$ 滴下し、攪拌を $10 \sim 30$ 分続け、酸化銀懸濁液とした。

【0035】

こののち、メタノールにより酸化銀を数回洗浄し、余分なイオンを除去し、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の酸化銀の水分散液を作製した。

この分散液に、表 1 に示すバインダと還元剤を添加してペースト状の導電性組成物を作製した。

【0036】

この導電性組成物を厚さ 0.1 mm のポリエチレンテレフタレートフィルムにスクリーン印刷で幅 5 mm、長さ 50 mm、厚さ 3 ~ 8 μ m のパターンを形成した後、これをオーブン中で 150℃ で 3 ~ 6 時間加熱した。

得られた導電膜の体積抵抗を測定し、その表面の状態を走査型電子顕微鏡で観察した。

結果を表 1 に示す。

【0037】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
バインダ	フェノール樹脂	フェノール樹脂	エポキシ樹脂	アクリド樹脂	市販銀ペースト
バインダ状態	固体 mp=141°C 粉碎 粒径:20 μ m 以下 還元作用あり	粒径:20 μ m 以下 に粉碎 還元作用あり	固体 主剤 mp=138~145°C 硬化剤 mp.=89°C 粒径:20 μ m 以下 に粉碎 等当量比に混合	液体 還元作用あり	
添加量	5	5	5	5	
還元剤 ・エリゲンリール	添加なし	50~150	50~150	添加なし	
加熱温度	150°Cx3hr	150°Cx3hr	160°Cx6hr	150°Cx3hr	150°Cx3hr
体積抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	9×10^{-6} 以下	9×10^{-6} 以下	9×10^{-6} 以下	2×10^{-5} 以下	4×10^{-5} 以上
還元銀の状態	粒子間焼結	粒子間焼結	粒子間焼結	部分的に焼結	焼結なし

【0038】

表 1 において、

「フェノール樹脂」には、4, 4' - ((2-ハイドロオキシフェニル) メチレン) ビス (2-メチルフェノール) を用いた。この樹脂は、融点 141℃で酸化重合しやすく、酸化銀粒子の還元を効果的に進め、それ自身も高分子量化するものである。

【0039】

「エポキシ樹脂」には、東都化成社製「YDC1312」（融点 138～145℃、エポキシ当量 170～185）を主剤とし、これに硬化剤としてジアミノジフェニルメタン（融点 89℃、アミン価 49.6）を等当量比で混合した混合物を使用した。

【0040】

「アルキッド樹脂」には、ハリマ化成社製「ハリフタールSL-280」（油種アマニ油、液状）を使用した。この樹脂は、酸化重合性を有し、酸化銀の還元と樹脂自体の重合を同時に進行するものである。

また、バインダおよび還元剤の添加量は、酸化銀 100 重量部に対する重量部で表してある。

さらに、比較のため、市販の銀ペースト（藤倉化成社製「FA-353」）を用いたものも示した。

【0041】

表 1 の結果から、この発明の導電性組成物によれば、体積抵抗の低い導電膜が得られることがわかる。

【0042】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の導電性組成物によれば、極めて導電性の高い導電性被膜を得ることができる。また、その導電性被膜の形成は、比較的低い温度での加熱でなされるので、基材として耐熱性の低いプラスチック等を用いることができる。さらに、この導電性組成物で、電気回路を形成した際に、電気回路の線幅を十分狭くすることができ、その厚みを厚くする必要がない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温の製膜条件に依らずとも、金属銀に匹敵する低体積抵抗率、高導電性の導電性被膜が得られ、かつフレキシブル回路板などの電気回路を形成した場合にその電気回路の線幅を十分細くでき、その厚みを厚くする必要のない導電性組成物を得ることにある。

【解決手段】 導電性組成物を、粒子状銀化合物とバインダと分散媒あるいは粒子状銀化合物と還元剤とバインダと分散媒からなる組成物で構成する。この粒子状銀化合物には、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀、アセチルアセトン銀錯体などが用いられる。分散媒には、アルコールなどが用いられ、還元剤には、エチレングリコール、ホルマリン、ヒドラジンなどが用いられ、バインダには多価フェノール化合物、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂などが用いられる。また、粒子状銀化合物の平均粒径を $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005186]

1. 変更年月日 1992年10月 2日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都江東区木場1丁目5番1号
氏 名 株式会社フジクラ

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000224123]

1. 変更年月日 1996年 5月28日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都板橋区蓮根三丁目20番7号
氏 名 藤倉化成株式会社